

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-092712

(43)Date of publication of application : 05.04.1994

---

(51)Int.Cl. C04B 35/00  
B01J 2/00  
C01G 1/02  
C04B 35/48  
C04B 35/50  
// B01J 19/00

---

(21)Application number : 05-123122

(71)Applicant : HC STARCK GMBH &amp; CO KG

(22)Date of filing : 28.04.1993

(72)Inventor : KOENIG THEO  
FISTER DIETMAR

(30)Priority

Priority number : 92 4214724 Priority date : 04.05.1992 Priority country : DE

(54) FINE PARTICLE OXIDE CERAMIC POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a nano-dispersed or a micro-dispersed (crystalline or amorphous) ceramic powder.

CONSTITUTION: Relating to a fine particle oxide ceramic powder of a metal oxide, MeO (In the formula, Me represents at least one kind of Nb, Mo, W, V, La and/or Y), the powder has 1.0-500 nm particle diameter, each particle having the particle diameter largely deviating from 40% of the average particle diameter in the powder occupies <1%, each particle having the particle diameter largely deviating from 60% of the average particle diameter is not present and further, all existing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has an  $\alpha$ -phase and all existing SiO<sub>2</sub> has a crystalline form.

(19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-92712

(43)公開日 平成6年(1994)4月5日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/00	A	8924-4G		
B 0 1 J 2/00	A			
C 0 1 G 1/02				
C 0 4 B 35/48	Z			
35/50				
審査請求 未請求 請求項の数 1(全 8 頁) 最終頁に続く				
(21)出願番号	特願平5-123122		(71)出願人	591007228
(22)出願日	平成 5 年(1993) 4 月 28 日		エイチ・シー・スタルク・ゲゼルシャフト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツング・ウント・コンパニー・コマンジツトゲゼルシャフト	
(31)優先権主張番号	P 4 2 1 4 7 2 4 . 7		H. C. STARCK GESELLSCHAFT MIT BESCHRANKT	
(32)優先日	1992 年 5 月 4 日		ER HAFTUNG & COMPAG	
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		NIE KOMMANDIT GESEL	
			LSCHAFT	
			ドイツ連邦共和国デー-38642ゴスラー・イムシュレーケ78-91	
			(74)代理人	弁理士 小田島 平吉
				最終頁に続く

(54)【発明の名称】 微粒子酸化物セラミック粉末

(57)【要約】

【構成】 金属酸化物 $MeO$ 〔式中、 $Me$ は、 $Nb$ 、 $Mo$ 、 $W$ 、 $V$ 、 $La$ 及び $Y$ の少なくとも一種である〕の微粒子酸化物セラミック粉末であって、粉末が $1.0nm$ ～ $500nm$ の粒径を有し、そして該粉末の個々の粒子で平均粒径から $40\%$ より大きく外れるものは $1\%$ 未満でありそして該粉末の個々の粒子で平均粒径から $60\%$ より大きく外れるものはなく、更に存在するすべての $Al_2O_3$ は $\alpha$ -相でありそして存在するすべての $SiO_2$ は結晶の形である粉末。

【効果】 本発明による粉末から、ナノ分散またはミクロ分散（結晶性または無定形）セラミック粉末を製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属酸化物 $\text{MeO}$ 〔式中、 $\text{Me}$ は $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{La}$ 及び $\text{Y}$ の少なくとも一種である〕の微粒子酸化物セラミック粉末であって、粉末が $1.0\text{nm} \sim 500\text{nm}$ の粒径を有し、そして該粉末の個々の粒子で平均粒径から40%より大きく外れるものは1%未満でありそして該粉末の個々の粒子で平均粒径から60%より大きく外れるものではなく、更に存在するすべての $\text{Al}_2\text{O}_3$ は $\alpha$ -相でありそして存在するすべての $\text{SiO}_2$ は結晶の形である粉末。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、金属酸化物 $\text{MeO}$ 〔式中、 $\text{Me}$ は $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{La}$ 及び/または $\text{Y}$ である〕の微粒子酸化物セラミック粉末であって、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は $\alpha$ -相で存在しそして $\text{SiO}_2$ は結晶の形で存在する粉末に関する。

【0002】粉末セラミック技術によって製造される部品の機械的特性は、出発粉末の特性によって決定的に決められる。さらに特別には、狭い粒径分布、高い粉末純度及び過大サイズの粒子または集塊の非存在は、対応する部品の特性に対して正の効果をする。

【0003】微細金属及びセラミック粉末の工業的製造のための多くの既知の方法が存在する。

【0004】一定の細かさまでのそして比較的に広い粒径分布を有する粉末しか製造することができないという欠点を有する純粋に機械的なサイズ減少及び分粒方法に加えて、気相からの堆積のための多数の方法もまた提案された。

【0005】部分的には非常に小さなエネルギー源、例えば熱プラズマ若しくはレーザービームのために、または乱れた炎、例えば塩素爆発ガスバーナーが使用される場所では、製造される粉末の粒径分布及び粒径は正確には制御することができない。これらの反応条件は、通常は、広い粒径分布を、そして平均粒径よりも径が数倍大きい個々の粒子の発生を導く。

【0006】既知の工業的粉末製造方法によって、FSSSによって測定して（そして個々の粒径ではなくて） $<0.5\mu\text{m}$ の平均粒径を有する粉末を製造することは、不可能ではないにしても、非常に困難である。これらの従来的に製造される微粉末の場合には、物質中にあるパーセントの過大サイズの粒子が存在してそれらから製造される部品の機械的特性の損傷を導くことを防止することは実際には可能ではない。従来の粉砕方法もまた、これらの粉末の場合には、分粒ステップによってさえ顕著には狭めることができない非常に広い粒径分布を与える。

【0007】気相による極く微細な粉末の製造のための幾つかの既知の方法は二段階から成り、そして第二段階は多かれ少なかれ無定形の中間生成物を結晶の形に転化

しそして反応からの望ましくない二次生成物を除去するために使用される。

【0008】流れが最適化された熱壁反応器の代わりに、他の気相方法は、プラズマ炎またはその他のエネルギー源、例えばレーザービームを反応のために使用する。これらの方法の欠点は、本質的に、非常に狭い温度勾配及び/または乱れ条件を有する反応ゾーンの種類で、核形成反応への明確に規定された始まりが存在しない、加えて、壁反応を防止することができない、従って、粗い粒子がさもなくば細かい粉末に入って、そしてそれらはもはや細かい粉末から除去することができないという比較的大きな危険が存在する。

【0009】極く微細な硬い物質の粉末の製造方法のための多数の提案が進められたが、すべて欠点に伴う。かくして、均一な集塊化されていない粉末の製造のためのチューブ反応器を述べているUS-A 4, 994, 107中に開示された方法でさえ実際には由々しい欠点を伴う。すべての反応物が熱ゾーンの前に混合されるので、核形成反応への明確に規定された始まりが存在しない、加えて、壁反応を防止することができない、従って、粗い粒子がさもなくば細かい粉末に入って、そしてそれらはもはや細かい粉末から除去することができないという比較的大きな危険が存在する。

【0010】EP-A 0 379 910は、出発ハロゲン化物を2成分ノズルを通して液体の形で反応器に注入する、気相からの $\text{Si}_3\text{N}_4$ の製造のための2段階法を述べている。この方法によってもまた満足な粉末を製造することはできない。

【0011】非常に細かく均一な粉末の製造のためのその他の提案は、減圧下での反応そしてまた種々のブルーゲル法を含む。これらの提案もまた、多段階、粒径及び粒径分布の乏しい制御性、並びにバッチ操作を含む欠点を有する。

【0012】提案されたプラズマ、レーザーまたは焼発方法（EP-A 0 152 957、EP-A 0 151 490）はまた、上で述べた欠点を有する。

【0013】TiNまたはTiCの製造のための対応する金属塩化物の特別に行われるマグネシウム熱反応による微粉末の製造は、例えば、また提案された方法によって製造される粉末の細かさ及び均一性を達成することができない（G. W. Elger, Met. Transactions 20 B, 8, 1989, 493~497）。

【0014】アークまたは電子ビームによる金属の揮発及びグロー放電中の気体状反応物の反応に関する、US-A 4, 642, 207、US-A 4, 689, 075、EP-A 152 957及びEP-A 151 490中に開示された方法は、高度に均一でそして非常に細かな粉末の製造のための経済的方法の要件に合致しない。

【0015】 $\alpha$ -相では存在しない微粒子 $\text{Al}_2\text{O}_3$ はブルーゲル法によって得ることができ、一方非結晶性 $\text{SiO}_2$ は塩素化によって得ることができる。

【0016】改善された機械的、電気的及び磁気的特性を有する酸化物セラミックの探索において、益々一層細かな酸化物セラミック粉末に対する需要が存在する。

【0017】ナノメートル範囲の極く細かな酸化物セラミック粉末は貴ガス凝縮方法によって製造することができる。しかしながら、この方法によれば、ミリグラム範囲の量を製造することだけが可能である。加えて、この方法によって得られる粉末は、狭い粒径分布を持たない。

【0018】従って、本発明が向けられる問題は、既知の粉末の述べた欠点のいずれをも持たない粉末を供給することであった。

【0019】これらの要件を満足する粉末がここに見い出された。これらの粉末が本発明の主題である。

【0020】従って、本発明は、金属酸化物  $MeO$ 〔式中、 $Me$ は  $Al$ 、 $Si$ 、 $Zr$ 、 $Hf$ 、 $Ta$ 、 $Nb$ 、 $Mo$ 、 $W$ 、 $V$ 、 $La$  及び/または  $Y$  である〕の微粒子酸化物セラミック粉末であって、 $Al_2O_3$  は  $\alpha$ -相で存在しそして  $SiO_2$  は結晶の形で存在する粉末であって、粉末が  $1.0\text{nm}$ ~ $500\text{nm}$  の粒径を有し、そして個々の粒子で平均粒径から  $40\%$  より大きく外れるものは  $1\%$  未満でありそして個々の粒子で平均粒径から  $60\%$  より大きく外れるものはないことを特徴とする粉末に関する。

【0021】好ましい実施態様においては、個々の粒子で平均粒径から  $20\%$  より大きく外れるものは  $1\%$  未満でありそして個々の粒子で平均粒径から  $50\%$  より大きく外れるものはない。特に好ましい実施態様においては、個々の粒子で平均粒径から  $10\%$  より大きく外れるものは  $1\%$  未満でありそして個々の粒子で平均粒径から  $40\%$  より大きく外れるものはない。

【0022】本発明による粉末は、好ましくは  $1$  から  $100\text{nm}$  未満の範囲のそしてもっとも好ましくは  $1$  から  $50\text{nm}$  の範囲の粒径を有する。

【0023】本発明によれば、好ましい粉末は  $ZrO_2$  または  $\alpha-Al_2O_3$  である。

【0024】本発明による粉末は高度に純粋である。かくして、不純物の総和は  $5,000\text{ppm}$  未満そして好ましくは  $1,000\text{ppm}$  未満である。

【0025】特に好ましい実施態様においては、それらの不純物の総和は  $200\text{ppm}$  未満である。

【0026】本発明による粉末は工業的規模で得ることができそして、従って、好ましくは  $1\text{kg}$  より多い量で入手できる (即ち製造される)。

【0027】本発明による粉末は、気相-CVR-中の対応する金属化合物及び対応する反応物の反応による微粒子セラミック粉末の製造のための方法であって、金属化合物及びその他の反応物が反応器中の気相中で反応せられ、何ら壁反応の存在なしで気相から直接均質に凝縮され、そして引き続いて反応媒体から除去される方法

であって、金属化合物及び反応物が少なくとも反応温度で反応器中にお互いに別々に導入されることを特徴とする方法によって得ることができる。数個の金属化合物及び/または反応物が導入される場合には、固体反応生成物を導く反応が加熱相の間に起きないように特別なガス混合物を選択しなければならない。特に有利な実施態様においては、本発明の方法はチューブ反応器中で実施される。金属化合物、反応物及び生成物粒子が層流条件下で反応器を通過することが特に望ましい。

【0028】方法ガスを少なくとも反応温度に別々に予備加熱することによって、核形成サイトを限定することができる。反応器中で優勢である層流条件は、核または粒子の狭い滞留時間分布を与える。このようにして非常に狭い粒径分布を得ることができる。

【0029】従って、金属化合物及び反応物は、好ましくは共軸層流の形で反応器中に導入しなければならない。

【0030】しかしながら、2つの共軸流を混合することを確実にするために、規定された強度及び程度のカルマン渦道を、さもなければ厳密な層流中の障害物の導入によって生成させる。

【0031】それ故、本発明の方法の1つの実施態様においては、金属化合物及び反応物の共軸層流がカルマン渦道によって規定された条件下で混合される。

【0032】そのためにエネルギー項におけるかなりの好みが存在する。反応器の壁の上への反応物の堆積を防止するために、反応媒体は、好ましくは、不活性ガスの層によって反応器の壁から遮断される。これは、例えば、反応器の壁における特別な形の環状のギャップを通して不活性ガス流れを導入することによって行うことができ、この不活性ガス流れはコアング効果の下で反応器の壁から離れない。  $10\sim300\text{msec}$  の典型的な滞留時間の間に気相からの均質な凝縮によって反応器中に生成されるセラミック粉末粒子は、気体状反応生成物 (例えば  $HCl$ )、未反応反応物及び、キャリアーガス、バースガスとしてそして  $HCl$  の吸着を減らす目的のために導入される不活性ガスと一緒に反応器を離れる。金属成分を基にして  $100\%$  までの収率を、本発明による方法によって得ることができる。

【0033】次に、セラミック粉末を、好ましくは、使用された金属化合物、反応物及び/または反応の間に自然生成される副生成物の沸騰または昇華温度より高い温度で除去する。セラミック粉末は、有利にはブローバック (blowback) フィルター中で除去される。このフィルターが高温、例えば  $600^\circ\text{C}$  で運転される場合には、セラミック粉末の非常に大きな表面積の、ガス、特に不活性でないガス、例えば  $HCl$ 、 $NH_3$ 、 $TiCl_4$  等の吸着を最小にすることができる。さらに特別には、 $NH_4Cl$  の生成 ( $>350^\circ\text{C}$ ) は窒化物の製造において防止される。

【0034】粉末表面の上に吸着された残りの厄介な物質は、再び好ましくは600℃程度の温度で、後続の真空容器中で除去することができる。次に、最後の粉末は、空気の不存在下でプラントから排出しなければならない。

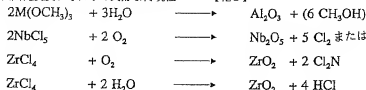
【0035】本発明によれば、好ましい金属化合物は、 $\text{BCl}_3$ 、硼酸エステル、ボラン、 $\text{SiCl}_4$ 、その他のクロロシラン、シラン、金属ハロゲン化合物、部分的に水素化された金属ハロゲン化合物、金属水素化合物、金属アルコラート、金属アルキル、金属アミド、金属アジド、金属ボラネート及び金属カルボニルから成る群からの1以上の金属化合物である。

【0036】好ましいその他の反応物は、 $\text{O}_2$ 、空気、水、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{BCl}_3$ から成る群からの1以上のものである。

【0037】本発明による粉末から、ナノ分散(nanodisperse)またはマイクロ分散(microdisperse)(結晶性または無定形)セラミック粉末を製造することができ、セラミック粉末は、好ましくは元素Al、Si、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、La、Yまたはこれらの組み合わせの酸化物である。

【0038】極端に狭い粒径分布の1~3000nm(3 $\mu\text{m}$ )の調節可能な粒径を有するセラミック粉末を、この方法によって製造することができる。平均粒径よりもかなり大きな粒子が全く無いことが、本発明による粒子に特徴的である。

【0039】本発明の粉末の別の特徴は、それらの高い純度、それらの高い表面純度及びそれらの良好な再現性



【0044】2つの共軸流れを混合することを確実にするために、カルマン渦道を、さもなければ厳密に層流中の障害物(17)の組み入れによって生じさせることができる。本発明の好ましい実施形態においては、障害物(17)は、流れを形作る部分(25)中に、好ましくは中心の共軸ノズル(即ち、中央流れ(6))を生成させる(ノズル)の縦軸に沿って配置される。2つの共軸流れは、弱い不活性ガス流れ(16)によってノズル出口で分離されてノズル(5)の回りの成長を防止する。

【0045】高温炉内部に、例えば、ガスプレヒーター(2a)内部に蒸発器を組み入れることが特に好ましい。これは、反応器の外側の供給パイプの必要性を回避し、かくして腐食及び生成する不純物を回避する。蒸発器をプレヒーター内部に配置することによって、蒸発器の建造のために非金属材料を使用することが可能で

である。

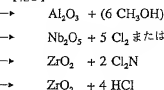
【0040】粒径及び構成材料に依存して、酸化物ではない粉末は、空気に対して高度に過敏性または自然性であり得る。この特性を排除するために、粉末を、ガス/蒸気混合物による処理による規定された表面改質にかけることができる。

【0041】図1は、それによってこの方法を実施することができる装置を図式的に示す。本発明の方法の運転法を図1を参照して以下に説明する。詳細に述べられる方法、物質及び/または装置のパラメーターは、多くの可能性から選ばれそして、従って、何ら本発明を限定しない。

【0042】固体、液体または気体の金属化合物を、外側に配置された蒸発器(1)中にまたは高温炉の内側に配置された蒸発器(1a)中に導入し、200~2000℃の温度でその中で揮発させ、そして不活性キャリアーガス( $\text{N}_2$ 、ArまたはHe)によってガスプレヒーター(2a)中に輸送する。その他の反応物(3)、例えば空気及び/または酸素もまた、ガスプレヒーター(2)中で加熱する。チューブ反応器(4)に入る前に、ガスプレヒーター(2)から生じる乱流の個々の流れをノズル(5)中で合わせて2つの共軸の層流のそして回転対称の流れにする。金属成分を含む中央流れ(6)及びその他の反応物を含む取り巻く流れ(7)を、チューブ反応器(4)中で規定された条件下で混合する。反応は、500℃~2000℃の温度で、例えば以下のケース例に従って起きる：

【0043】

【化1】



あり、その結果金属材料が設計される温度よりも高い蒸発温度を用いることができる。

【0046】そのためエネルギー項におけるかなりの好みが存在する。反応器の熱い壁の上へのこれらの物質の不均質な堆積を防止するために、熱い反応器の壁を環状ギャップ(8)を通して不活性ガス流れ(9)( $\text{N}_2$ 、ArまたはHe)によってパージするが、この不活性ガス流れはコアンダ効果の下で反応器の壁から離れない。気相からの均質な凝縮によって反応器中に生成されるセラミック粉末粒子は、気体状反応生成物(例えばHCl)、不活性ガス及び未反応反応物と一緒に反応器を離れ、そして直接ブローバックフィルター(10)中に移動し、そしてその中でそれらは堆積される。ブローバックフィルター(10)は300℃~1000℃の温度で運転され、その結果これらの粉末の非常に大きな表面

への、ガス、さらに特別には不活性でないガス、例えば  $\text{HCl}$  及び  $\text{TiCl}_4$  の吸着は低いレベルで保持される。後続の容器(11)においては、粉末の上に吸着されたガスの残りを、300℃〜1000℃での真空と種々のガスによる充満との好ましくは交互の適用によって更に減少させる。 $\text{N}_2$ 、Ar または Kr のようなガスが使用される時には良好な結果が得られる。 $\text{SF}_6$  を使用することが特に好ましい。

【0047】準安定システム及びコア/シェル粒子もまた、この方法によって製造することができる。準安定システムは、反応器の底部において非常に高い冷却速度を確立することによって得られる。

【0048】コア/シェル粒子は、反応器の底部中に付加的な反応ガスを導入することによって得られる。

【0049】粉末は、真空容器(11)から冷却容器(12)に入り、その後ロック(13)を通して収集及び輸送容器(14)中に移動する。冷却容器(12)において、粒子表面を、種々のガス/蒸気混合物への暴露による規定された表面改質にかけることができる。

【0050】2000℃まで及びそれより高い温度にさらされる構成要素、例えば熱交換器(2)及び(2a)、ノズル(5)、反応器(4)並びに反応器を取り巻くチューブ(15)の構成材料としては、コートされたグラファイト、さらに特別には微粒子グラファイトが好ましくは使用される。例えば、長く使われる温度での使用されるガス、例えば金属塩化物、 $\text{HCl}$ 、 $\text{N}_2$  及び  $\text{O}_2$  に対するグラファイトの必要な化学的安定性が不十分である場合には、または比較的低い流速(0.5〜50 ml/sec)での腐食が非常に高い場合には、またはガスに対するグラファイトの不浸透性をかくして増すことができる場合には、または反応器構成要素の表面粗さをかくして減らすことができる場合には、コーティングが必要であらう。

【0051】例えば  $\text{SiC}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  及び  $\text{Ni}$  (1200℃まで)だけを、層のために使用することができる。種々の層の、例えば“特徴的な”外層層との組み合わせもまた可能である。これらの層は、有利には CVD、プラズマ噴霧及び電気分解(Ni)によって付与することができる。

【0052】本発明による粉末の製造のためには、酸化物セラミック材料がこれらの部分のために利用可能である。低い温度しか必要としない場合には、金属材料もまた使用することができる。

【0053】セラミック粉末の粒径を調節するために、3つの手段を同時に適用することができる：

- 反応ガスと不活性ガスとの間に一定の比を確立すること、
- 一定の圧力を確立すること、
- 反応器の軸に沿って一定の温度/滞留時間プロフィールを確立すること。

【0054】温度/滞留時間プロフィールは以下のようにして確立される：

- 初期のガスプレヒーター(2)から終のチューブ反応器(4)までの2以上の加熱ゾーンによって、
- 反応器の縦軸に沿って反応器の断面積を変えることによって、
- ガスのスルーポットそしてそれ故、所定の反応器断面積に対しては流量を変えることによって。

【0055】温度/滞留時間プロフィールの変容性の重要な利点は、核成長ゾーンから核形成ゾーンを分離する可能性である。従って、非常に低い温度での短い滞留時間(即ち一定の長さに関して小さな反応器断面積)にわたっての“比較的粗い”粉末の製造が、後で高い温度で長い滞留時間(大きな反応器断面積)にわたって“細かい”粒子に成長可能である僅かに二つの核の生成を可能にすることができる。“細かい”粉末もまた製造することができる。多数の核が、高い温度及び比較的長い滞留時間のゾーン中で生成されそして、更に反応器に沿って、低い温度及び短い滞留時間(小さな反応器断面積)でほんの僅かに成長する。ここで定性的に説明した極端なケースの間の任意の遷移状態もまた調節することができる。

【0056】粉末は、適切なガス/蒸気混合物への暴露によって冷却容器(12)中で“表面を適合するように作る(surface-tailored)”ことができる。これらのセラミック粉末の粒子表面は、不活性キャリアガス流れ中で、適切な有機化合物、例えば高級アルコール、アミン、または更に焼結(sintering)酸、例えばマロフィンの規定された厚さの層によってコートすることができる。粉末はまた、それらの以後の処理を容易にするためにコートしても良い。

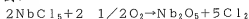
【0057】それらの機械的、電気的及び磁気的特性のお陰で、本発明によるナノスケールの粉末は、新しいセンサー、アクター(actors)、切断セラミック及び構造用セラミックの製造のために適切である。

【0058】

【実施例】以下の実施例は、本発明を何ら限定することなく本発明を例示することを意図する。

【0059】実施例1

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  を、図1中に示すタイプの装置中で以下の反応式：



に従って製造した。酸素キャリアーとして空気を過剰に使用した。

【0060】この目的のために、100 g/min の  $\text{NbCl}_5$  (固体、沸点 254℃) を、蒸発器(1a)中に導入し、蒸発させ、そしてガスプレヒーター(2a)中で 50 Nl/min の  $\text{N}_2$  と一緒に 1250℃ に加熱した。空気を、400 Nl/min のガスプレヒーター(2)中に導入した。反応物を、約 1200℃ の温度に

別々に予備加熱した。温度は、図1中の記した場所でW5Re-W26Re熱電対(18)によって測定した。反応チューブ(4)に入る前に、ガスプレヒーター

(2)から生じる乱流の個々の流れを、ノズル(5)の外側部分中で合わせて均質で回転対称かつ層流の環状の流れにした。ガスプレヒーター(2a)から生じるガス流れもまた、ノズル(5)中で層流化しそして環状の流れ中に導入した。ノズル(5)は、お互いに共軸的に配置された3つの構成要素ノズルから成っていた。不活性ガス流れ(16)は、中央ノズルから生じそして、反応が始まる、即ち2つの流れ(6)及び(7)が合わされる点を、ノズルを離れて反応チューブ中に移動した。カルマン渦が、4.0mmの特徴的サイズを有する障害物(17)(ノズルの縦軸中に配置された)によって内側流れ中に生成された。1100mmの全体の長さに関して、反応チューブはノズル出口で45mmの内径そして、ノズルの下200mmでは、30mmの内径を有していた。90mmに広がった後で(ノズルの下290mm)、出口での内径は105mmであった。

【0061】内径は、流れの法則を考慮に入れて著実に変えられた。反応チューブ(4)は、スパーサー及び心出しリングによって合わせられた18の区分から成っていた。環状ギャップ(8)はこれらの場所で形成された。

【0062】ノズル(5)、反応チューブ(4)及び熱交換器(2)は、酸化物セラミックから作られている。熱交換器(2a)はコートされたグラファイトから成っていた。二次生成物 $Nb_2O_5$ もまた長い滞留時間になつて $Nb_2O_5$ に転化され得るように、反応器断面積の大きな増加が必要である。

【0063】反応チューブ(4)を、反応器の外周壁の上でノズルの下400mmでW5Re-W26Re熱電対(19)によって測定して1300°Cの温度に調節した。反応チューブ(4)中の圧力は、250mbarの過剰圧力であったブローバックフィルター(10)中の圧力と実質的に同一であった。反応器の壁を、18の環状ギャップ(8)を通しての200N/minの $N_2$ によってパージした。反応器の壁を不活性ガスによってパージしない場合には、成長が起こりそして、部分的には、非常に速く反応器の閉塞を、そしてそれ故方法の終を導く可能性がある。いずれにしても、反応器の変化する形状のために変化する生成物が得られる。 $Cl_2$ 分圧を減らすために、200N/minの窒素を、付加的なガス注入器によって底から6番目の環状ギャップを通して反応チューブ(4)中に導入した。生成物(〜45nmの均一な粒径を有する $Nb_2O_5$ )を、600°Cの温度でブローバックフィルター(10)中でガス( $Cl_2$ ,  $N_2$ )から分離した。

【0064】この温度は、 $Cl_2$ による非常に大きな粒子表面(42m<sup>2</sup>/g)の一次コーティングが低いレベ

ルに保持されるように選ばれた。

【0065】このようにして製造された $Nb_2O_5$ を、ブローバックフィルター中で40分間(即ち1950s)の収集し、そして次に真空容器(11)に移した。この容器中で、0.1mbar絶対圧の最後の真空を含む8つのポンプ/充填サイクルを、35分の期間にわたって実施した。この容器を1100mbar絶対圧の圧力までArで満たした。35分後に、このようにして処理された $Nb_2O_5$ 粉末を冷却容器(12)に移した。この容器において、粉末はまた、種々のガス/蒸気混合物への暴露によって“表面を適合するように作る”ことができる。<50°Cへの冷却の後で、粉末を、それが外圍空気と接触しないように、ロック(13)を通して収集及び輸送容器に移した。

【0066】45nmに対応する、42m<sup>2</sup>/gのBE T比表面積(DIN 66131による $N_2$ -1-点法によって測定して)に関して、 $Nb_2O_5$ 粉末は、極端に狭い粒径分布を示した。

【0067】42m<sup>2</sup>/gの比表面積を有するこの $Nb_2O_5$ 粉末のSEM顕微鏡写真は、粒径の非常に分布及び過大サイズの粒子の非存在を示した。顕微鏡写真によれば、個々の粒子で平均粒径から10%より大きく外れるものは1%未満であり、そして個々の粒子で平均粒径から40%より大きく外れるものはない。測定の分野における技術の現状によれば、このような極端に細かい粉末の粒径分布に関する信頼できる情報は、撮像法(例えばSEM、TEM)によってのみ得ることができる。

【0068】この $Nb_2O_5$ 粉末の分析は、金属不純物の総和は50ppmであることを示した。

【0069】本発明の主な特徴及び態様は以下の通りである。

【0070】1. 金属酸化物 $MeO$ (式中、 $Me$ はAl、Si、Zr、Hf、Ta、Nb、Mo、W、V、La及びYの少なくとも一種である)の微粒子酸化物セラミック粉末であって、粉末が1.0nm〜500nmの粒径を有し、そして該粉末の個々の粒子で平均粒径から40%より大きく外れるものは1%未満でありそして該粉末の個々の粒子で平均粒径から60%より大きく外れるものはなく、更に存在するすべての $Al_2O_3$ は $\alpha$ -相でありそして存在するすべての $SiO_2$ は結晶の形である粉末。

【0071】2. 個々の粒子で平均粒径から20%より大きく外れるものは1%未満でありそして個々の粒子で平均粒径から50%より大きく外れるものはない、上記1に記載の粉末。

【0072】3. 個々の粒子で平均粒径から10%より大きく外れるものは1%未満でありそして個々の粒子で平均粒径から40%より大きく外れるものはない、上記1に記載の粉末。

【0073】4. 粒径が1から100nm未満の範囲に

ある、上記1に記載の粉末。

【0074】5. 粒径が1から50nm未満の範囲にある、上記1に記載の粉末。

【0075】6. 金属酸化物が $ZrO_2$ である、上記1に記載の粉末。

【0076】7. 金属酸化物が $\alpha-Al_2O_3$ である、上記1に記載の粉末。

【0077】8. 不純物の総和が5000ppm未満である、上記1に記載の粉末。

【0078】9. 不純物の総和が1000ppm未満である、上記1に記載の粉末。

【0079】10. 不純物の総和が200ppm未満である、上記1に記載の粉末。

【0080】11. 粉末が1kgより多い量で製造される、上記1に記載の粉末。

【0081】12. 金属酸化物が結晶の形の $SiO_2$ である、上記1に記載の粉末。

【0082】13. 金属酸化物が $Nb_2O_5$ である、上記1に記載の粉末。

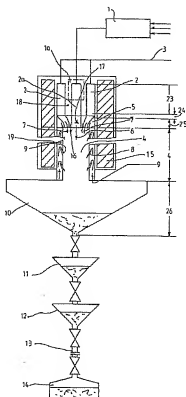
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の粉末を製造することができる装置の略図である。

【符号の説明】

- |    |             |
|----|-------------|
| 1  | 1a 蒸発器      |
| 2  | 2a ガスプレヒーター |
| 3  | 反応物         |
| 4  | チューブ反応器     |
| 5  | ノズル         |
| 8  | 環状ギャップ      |
| 10 | ブローバックフィルター |
| 11 | 真空容器        |
| 12 | 冷却容器        |
| 13 | ロック         |
| 14 | 輸送容器        |

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

// B01J 19/00

識別記号 庁内整理番号

N 9151-4G

F I

技術表示箇所



(72)発明者 テオ・ケーニヒ  
ドイツ連邦共和国デー7887ラウフエンブル  
クローツツエル・ヒュベルシュトラッセ7

(72)発明者 デイトマー・フィスター  
ドイツ連邦共和国デー7886ムルクレーニード  
ルホフ・ツエヘンビールシュトラッセ1